

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Jan HARKOT, Włodzimierz HUBICKI

**Badania nad rozpuszczalnością benzylanów niektórych pierwiastków ziem rzadkich**

Исследования растворимости бензилатов некоторых редкоземельных элементов

Investigations on the Solubility of Benzilates of Some Rare Earth Elements

Benzylany pierwiastków ziem rzadkich są mało znane. W literaturze spotyka się wzmianki o trójpodstawnym benzilanie  $\text{La}^{3+}$  [1-3],  $\text{Eu}^{3+}$  [4],  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  [5]. Jantsch [6] stwierdził, że benzylany pierwiastków grupy cerowej i itru trudno rozpuszczają się w wodzie, łatwo w alkoholu, chloroformie i czterochlorku węgla. W oparciu o frakcjonowane wytrącanie benzylanów pierwiastków ziem rzadkich wykazano [7], że rozpuszczalność tych soli maleje wraz z rosnącą liczbą porządkową lantanowca.

Celem tej pracy było otrzymanie benzylanów  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  i zbadanie ich rozpuszczalności w wodzie, alkoholu metylowym i roztworach wodno-alkoholowych o różnej zawartości metanolu oraz porównanie rozpuszczalności tych soli z odpowiednimi glikolanami, mleczanami,  $\alpha$ -hydroksyzizomaślanami i migdalanami.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

**O d c z y n n i k i.** Kwas benzylowy cz. produkcji Fluka oczyszczano przez krystalizację z benzenu i wody. Benzilan amonowy sporządzano przez zobojętnienie wodnej zawiesiny kwasu benzylowego stechiometryczną ilością wody amoniakalnej. Tlenki pierwiastków ziem rzadkich (przr) o czystości 99,8-99,9% otrzymano w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS. Pozostałe odżywniki były produkcji POCH o czystości cz.d.a.

**P r e p a r a t y k a s o l i.** Tlenki przr przeprowadzono w chlorki przez ich rozpuszczenie w 2 N HCl i powolne odparowanie w celu usunięcia nadmiaru kwasu. Chlorki otrzymane z 10g tlenków rozpuszczano w 1 dm<sup>3</sup> wody redestylowanej. Następnie do roztworu chlorków o pH 3 dodawano przy ciągłym mieszaniu i z szybkością około 5 cm<sup>3</sup>/min 0,25 N benzilan amonowy w ilości nieco większej niż stechiometryczna w przeliczeniu na sól trójpodstawną. Wytrącone osady mieszano z ługiem macierzystym w czasie 3-4 godz., po czym sączono, przemywano wodą i suszono w temp. 40°C.

**B a d a n i a r o z p u s z c z a l n o ś c i.** Wysuszone sole umieszczano w erlenmajerce ze szklanym korkiem i dodawano 200 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika. Zawiesinę mieszano 24 godz. i sączono przez lejek Schotta G-4. Z przesączu pobierano trzy jednakowe (50,00 cm<sup>3</sup>) porcje nasyconego roztworu i oznaczano w nich zawartość pierwiastka za pomocą wersenianu dwusodowego. Roztwory wodno-alkoholowe otrzymywano przez zmieszanie w kolbie miarowej dokładnie odmierzonych objętości wody redestylowanej z metanolem. Współczynnik rozpuszczalności  $K_R$  [8] wyliczano ze wzoru:

$$K_R = \frac{R_A}{R_B}$$

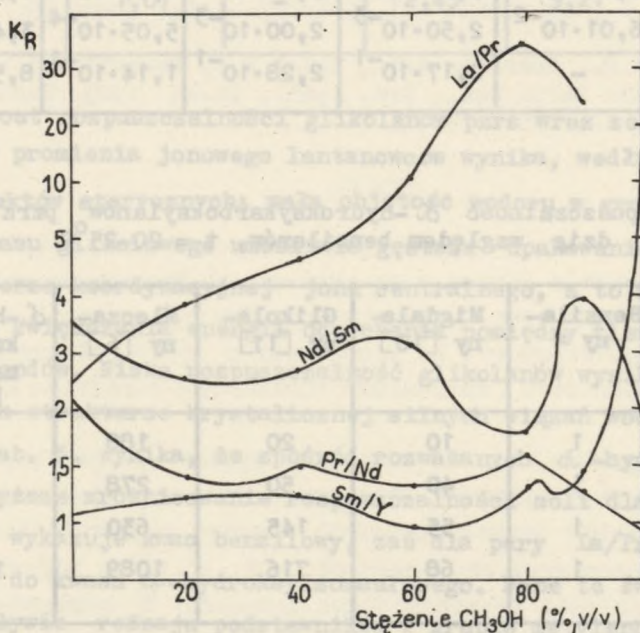
gdzie:  $R_A$  i  $R_B$  - rozpuszczalność soli w M/dm<sup>3</sup> z kolejnym pierwiastkiem z szeregu lantanowcowego.



## OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Dane zestawione w tab. 1 wskazują, że rozpuszczalność benzilanów przr. w wodzie jest znacznie zróżnicowana, np. rozpuszczalność benzilanu lantanu wynosi  $4,70 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  i jest około 20 razy większa od rozpuszczalności benzilanu samaru. Stwierdzono także, że przy niskich zawartościach metanolu w wodzie (do około 40 %) benzilany rozpuszczają się trudniej niż w wodzie. Począwszy od około 60 % zawartości metanolu, rozpuszczalność benzilanów szybko wzrasta, szczególnie benzilanu lantanu.

W całym zakresie stężeń alkoholu metylowego (ryc. 1) na krzywych współczynników rozpuszczalności widoczne są dwa maksima dla par: Pr/Nd, Nd/Sm, Sm/Y i jedno dla pary La/Pr. Występowanie tych maksimów wiąże się przypuszczalnie z procesami dehydratacyjno-solwatacyjnymi [8].



Ryc. 1. Wpływ wzrastającej zawartości procentowej metanolu w wodzie na współczynniki rozpuszczalności ( $K_R$ ) benzilanów pierwiastków ziem rzadkich

Badania wykazały (tab. 2), że benzylany przr są trudniej rozpuszczalne niż glikolany, mleczań,  $\alpha$ -hydroksyzomaślany i migdalań, a sole te tworzą szereg o wzrastającej rozpuszczalności: benzylany < migdalań < glikolany < mleczań <  $\alpha$ -hydroksyzomaślany.

Tab. 1. Rozpuszczalność benzylanów przr w wodzie, metanolu i roztworach wodno-alkoholowych,  $t = 18-21^{\circ}\text{C}$

Stężenie metanolu (% v/v)	Rozpuszczalność benzylanów, $\text{M}/\text{dm}^3$				
	La	Pr	Nd	Sm	Y
$\text{H}_2\text{O}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$8,61 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$
20	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$
40	$4,07 \cdot 10^{-4}$	$8,75 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
60	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$
80	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$
90	$6,01 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$
100	-	$2,17 \cdot 10^{-1}$	$2,28 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$8,53 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2. Rozpuszczalność  $\alpha$ -hydroksykarboksylanów przr w wodzie względem benzylanów,  $t = 20-25^{\circ}\text{C}$

Jon metalu	Benzylany *	Migdalań [10]	Glikolań [11]	Mleczań [6]	$\alpha$ -hydroksyzomaślany [12]
La	1	10	20	188	579
Pr	1	40	50	278	603
Nd	1	55	145	630	863
Sm	1	68	716	1089	1338

\* Rozpuszczalność poszczególnych benzylanów przyjęto jako 1.



Rozpuszczalność benzilanów w wodzie, jak wskazują dane zestawione w tab. 3., maleje wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowców (wartość  $K_R$  większa od 1). Podobnie kształtuje się rozpuszczalność  $\alpha$ -hydroksyzomasianów, mleczanów, częściowo migdalanów, a wyjątek stanowią glikolany.

Tab. 3. Współczynniki rozpuszczalności  $\alpha$ -hydroksykarboksylanów dla niektórych par przrz,  $t = 20-25^\circ\text{C}$

Para Ln/Ln	Współczynniki rozpuszczalności, $K_R$				
	Benzilany	Migdala- ny [10]	Glikola- ny [11]	Mlecz- ny [6]	$\alpha$ -hy- drok- sy- zoma- s- iany [12]
Ia/Pr	2,42	0,63	0,93	1,63	2,83
Pr/Nd	2,25	1,60	0,78	1,00	1,56
Nd/Sm	3,63	2,94	0,73	2,10	2,06
Sm/Y	1,07	-	2,43	9,21	3,03

Wzrost rozpuszczalności glikolanów przrz wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowców wynika, według Grenthe'a [9], z efektów sterycznych; mała objętość wodoru w grupie metylenowej kwasu glikolowego umożliwia gęstsze upakowanie się ligandów w sferze koordynacyjnej jonu centralnego, a to z kolei prowadzi do zwiększenia energii odpychania pomiędzy tlenami sąsiednich ligandów. Niska rozpuszczalność glikolanów wynika z istnienia w ich strukturze krystalicznej silnych wiązań wodorowych.

Z tab. 3. wynika, że spośród rozważanych  $\alpha$ -hydroksykwasów najwyższe zróżnicowanie rozpuszczalności soli dla pary Pr/Nd i Nd/Sm wykazuje kwas benzylowy, zaś dla pary Ia/Pr zbliżone jest ono do kwasu  $\alpha$ -hydroksyzomasianowego. Dane te świadczą o dużym wpływie rodzaju podstawników w grupie metylenowej kwasu glikolowego na różnicowanie rozpuszczalności soli poszczególnych par przrz. Czynnikiem, które przypuszczalnie rządzą rozpuszczalnością  $\alpha$ -hydroksykarboksylanów przrz, są głównie efekty



стерычные подставников węglowodorowych, a także możliwość ich uczestniczenia w tworzeniu wiązania wodorowego.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Gupta S.S., Mukerjee D.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **233**, 20 (1967).
2. Gupta S.S., Mukerjee D.: *Chim. Anal. (Paris)* **49**, 517, (1967).
3. Gupta S.S., Mukerjee D.: *Mikrochim. Acta* **763** (1967).
4. Mc Coy: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2455 (1939).
5. Мищенко В.Т., Ламакина Е.Г., Полуектов Н.С.: *Жур. неорг. хим.* **19**, 2106 (1974).
6. Jantsch G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **153**, 9 (1926).
7. Hubicki W., Harkot J.: *Zjazd Naukowy PTCh i SITPCHEM, Lublin, 6-8 IX 1973. Streszczenia komunikatów, s. 55.*
8. Harkot J.: *Praca doktorska UMCS, Lublin* 1977.
9. Grenthe I.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 1752 (1969); **25**, 3347, 3721 (1971).
10. Пиркес С.Б., Красовская Т.А.: *Исследования в области химии редкозем. элементов, Саратов* 1969.
11. Jantsch G., Grunkraut A.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **79**, 305 (1913).
12. Powell J.E., Karraker R.H., Kolat R.S., Farrell J.L.: *Proc. Conf. Rare Earth Res., 3rd, April, 21-24 1963, Rare Earth Research II, 505* (1964).

#### РЕЗКМЕ

Исследовано растворимость бензилатов La, Pr, Nd, Sm и Y в воде, метаноле и смесях вода-метанол. Бензилаты редкоземельных элементов наиболее растворимы в воде среди солей с  $\alpha$ -оксикислотами; растворимость их возрастает в следующей последовательности: бензилаты < миндалаты < гликолаты < молочаты <  $\alpha$ -оксизомаслаты.

Подтверждено, что на основе "коэффициента растворимости"  $K_R$  (частное растворимости соли следующим элементом в шеренге лантанидов) можно охарактеризовать влияние качества растворителя и углеводородных заместителей ( $-\text{CH}_3$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) на эффективность распределения редкоземельных элементов с применением  $\alpha$ -оксикислот.

## SUMMARY

The solubilities of benzilates of La, Pr, Nd, Sm and Y in water, methyl alcohol and the mixtures of water-alcohol have been determined. Of all, so far known, salts with  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids, benzilates of rare earths elements are the least soluble in water. The solubility of the salts increases in the order: benzilates < mandelates < glicolates < lactates <  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate.

On the basis of "the coefficient of solubility" ( $K_R$  - ratio of salt solubility with the sequent element in the lanthanide order), it has been found out that it is possible to define the influence of a change of the solvent properties and of the hydrocarbon substituents ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) on the separation effectiveness of the rare earths elements by using  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids.



